






PROCESS FOR PRODUCING CELLULOSE FIBRES

Patent number: WO9607777
Publication date: 1996-03-14
Inventor: RUEF HARTMUT
Applicant: CHEMIEFASER LENZING AG (AT)
Classification:
- **International:** D01F2/00
- **European:** D01D5/06, D01D5/088, D01F2/00
Application number: WO1995AT00131 19950626
Priority number(s): AT19940001699 19940905

Also published as:

 EP0731856 (A1)
 US5601771 (A1)
 GB2297055 (A)
 FI961901 (A)
 EP0731856 (B1)

more >>

Cited documents:

 US4261943
 US4416698
 WO9319230

Abstract of WO9607777

The invention relates to a process for producing cellulose fibres where a solution of cellulose in an aqueous tertiary amine oxide is extruded through the holes in a spinneret to form filaments which are taken through an air gap into a substantially aqueous regenerating bath. While being taken through the air gap, the extruded filaments are brought into contact with an aliphatic alcohol in gaseous form only. The process of the invention provides cellulose fibres with a very low fibrillation tendency.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

PCT
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM

WELTORGANISATION FÜR GEIST
 Internationales Büro



WO 960777A1

<p>(51) Internationale Patentklassifikation 6 : D01F 2/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/0777 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. März 1996 (14.03.96)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT95/00131 (22) Internationales Anmeldedatum: 26. Juni 1995 (26.06.95) (30) Prioritätsdaten: A 1699/94 5. September 1994 (05.09.94) AT (71) Anmelder: LENZING AKTIENGESELLSCHAFT [AT/AT]: Werkstrasse 1, A-4860 Lenzing (AT). (72) Erfinder: RÜF, Hartmut; Pilgrimstrasse 6, A-4860 Lenzing (AT). (74) Anwalt: SCHWARZ, Albin; Albertgasse 10/8, Postfach 224, A-1081 Wien (AT).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AM, AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LU, LV, MD, MG, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TT, UA, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO Patent (KE, MW, SD, SZ, UG). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p>
<p>(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING CELLULOSE FIBRES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CELLULOSEFASERN (57) Abstract The invention relates to a process for producing cellulose fibres where a solution of cellulose in an aqueous tertiary amine oxide is extruded through the holes in a spinneret to form filaments which are taken through an air gap into a substantially aqueous regenerating bath. While being taken through the air gap, the extruded filaments are brought into contact with an aliphatic alcohol in gaseous form only. The process of the invention provides cellulose fibres with a very low fibrillation tendency. (57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Fasern, indem eine Lösung von Cellulose in einem wäßrigen tertiären Aminoxid durch Spinnlöcher einer Spinn Düse zu Filamenten extrudiert und die extrudierten Filamente durch einen Luftspalt in ein im wesentlichen wäßriges Fällbad geführt werden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die extrudierten Filamente bei der Führung durch den Luftspalt mit einem aliphatischen Alkohol in Kontakt gebracht werden, der ausschließlich in gasförmiger Form vorliegt. Das erfindungsgemäße Verfahren führt zu Cellulosefasern mit sehr geringer Fibrillationsneigung.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verfahren zur Herstellung von Cellulosefasern

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Cellulosefasern, wobei eine Lösung von Cellulose in einem im wesentlichen wäßrigen tertiären Aminoxid durch Spinnlöcher einer Spinndüse zu Filamenten extrudiert und die extrudierten Filamente über einen Luftspalt in ein Fällbad geführt werden.

Als Alternative zum Viskoseverfahren wurden in den letzten Jahren eine Reihe von Verfahren beschrieben, bei denen Cellulose ohne Bildung eines Derivats in einem organischen Lösungsmittel, einer Kombination eines organischen Lösungsmittels mit einem anorganischen Salz oder in wässrigen Salzlösungen gelöst wird. Cellulosefasern, die aus solchen Lösungen hergestellt werden, erhielten von der BISFA (The International Bureau for the Standardisation of man made Fibres) den Gattungsnamen Lyocell zugeteilt. Als Lyocell wird von der BISFA eine Cellulosefaser definiert, die durch ein Spinnverfahren aus einem organischen Lösungsmittel erhalten wird. Unter "organisches Lösungsmittel" wird von der BISFA ein Gemisch aus einer organischen Chemikalie und Wasser verstanden. "Lösungsmittelspinnen" soll Auflösen und Spinnen ohne Derivatisierung bedeuten.

Bis heute hat sich jedoch nur ein einziges Verfahren zur Herstellung einer Cellulosefaser der Gattung Lyocell bis zur industriellen Realisierung durchgesetzt. Bei diesem Verfahren wird als Lösungsmittel N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) verwendet. Ein solches Verfahren ist z.B. in der US-A - 4,246,221 beschrieben und liefert Fasern, die sich durch eine hohe Festigkeit, einen hohen Naßmodul und durch eine hohe Schlingenfestigkeit auszeichnen. Ein Verfahren zur großtechnischen Herstellung spinnbarer Lösungen von

Cellulose in tertiären Aminoxiden ist aus der EP-A - 0 356 419 bekannt.

Die Brauchbarkeit von Flächengebilden, z.B. Geweben, hergestellt aus den genannten Fasern, wird jedoch durch die ausgeprägte Neigung der Fasern, im nassen Zustand zu fibrillieren, stark eingeschränkt. Unter Fibrillation wird das Aufbrechen der Faser in Längsrichtung bei mechanischer Beanspruchung im nassen Zustand verstanden, wodurch die Faser ein haariges, pelziges Aussehen erhält. Ein aus diesen Fasern hergestelltes und gefärbtes Gewebe verliert im Laufe einiger Wäschen stark an Farbtintensität. Dazu kommt noch, daß sich an Scheuer- und Knitterkanten helle Streifen ausbilden. Als Ursache für die Fibrillation wird angenommen, daß die Faser aus in Faserrichtung angeordneten Fibrillen besteht, zwischen denen nur in geringem Ausmaß eine Querverbindung vorhanden ist.

Die WO 92/14871 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer Faser mit verringerter Fibrillierneigung. Diese wird erzielt, indem alle Bäder, mit denen die Faser vor der ersten Trocknung in Berührung kommt, einen pH-Wert von maximal 8,5 aufweisen.

Die WO 92/07124 beschreibt ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung einer Faser mit verringerter Fibrillierneigung, gemäß dem die nicht getrocknete Faser mit einem kationischen Polymer behandelt wird. Als derartiges Polymer wird ein Polymer mit Imidazol- und Azetidin-Gruppen genannt. Zusätzlich kann noch eine Behandlung mit einem emulgierbaren Polymer, wie z.B. Polyethylen oder Polyvinylacetat, oder auch eine Vernetzung mit Glyoxal erfolgen.

In einem bei der CELLUCON-Konferenz 1993 in Lund, Schweden, von S. Mortimer gehaltenen Vortrag wurde erwähnt, daß die Fibrillationsneigung mit zunehmender Verstreckung ansteigt.

Es hat sich gezeigt, daß die bekannten Cellulosefasern der Gattung Lyocell hinsichtlich Fibrillationsneigung noch zu wünschen übrig lassen, und die vorliegende Erfindung stellt sich somit die Aufgabe, eine Cellulosefaser der Gattung Lyocell zur Verfügung zu stellen, die eine weiter verringerte Fibrillationsneigung besitzt.

Dieses Ziel wird bei einem Verfahren der eingangs beschriebenen Art dadurch erreicht, daß die extrudierten Filamente bei der Führung durch den Luftspalt mit einem aliphatischen Alkohol in Kontakt gebracht werden, der ausschließlich in gasförmiger Form vorliegt.

Mit der Bezeichnung "Luftspalt" ist der Gasraum gemeint, der sich zwischen der Spindüse und dem Fällbad erstreckt. Das Gas in diesem Gasraum braucht jedoch nicht unbedingt Luft sein, sondern kann vielmehr jedes Gas oder Gasgemisch sein, welches das Spinnverfahren nicht beeinträchtigt. Die Bezeichnung "Luftspalt" umfaßt somit neben Luft jedes derartige Gas oder Gasgemisch.

Wie oben erwähnt, soll der aliphatische Alkohol in "gasförmiger Form" vorliegen. Mit dieser Bezeichnung soll für die Zwecke der vorliegenden Beschreibung und Patentansprüche ausgedrückt werden, daß der Alkohol im Luftspalt nicht als Nebel vorliegt. Es hat sich herausgestellt, daß es für das erfindungsgemäße Verfahren wesentlich ist, daß im Luftspalt der Taupunkt für den verwendeten Alkohol nicht unterschritten wird. Dadurch kann mit Sicherheit verhindert werden kann, daß der Alkohol in Form von nebelbildenden, kleinen Tröpfchen vorliegt.

Im Gegensatz zum erfindungsgemäßen Verfahren ist aus der US-A - 4,261,943 bekannt, die extrudierten Filamente durch eine Nebelkammer zu führen, in welcher ein Nichtlösungsmittel, z.B. Wasser, in Form kleinster Tröpfchen

vorliegt. Mit dieser Maßnahme soll die Klebrigkeit der frisch extrudierten Filamente herabgesetzt werden, da die Wassertröpfchen die Filamente oberflächlich koagulieren. Eine oberflächliche Koagulation wird im erfindungsgemäßen Verfahren weder erzielt noch angestrebt, da dies für die Fasern nachteilig ist. Die vorliegende Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß Cellulosefasern der Gattung Lyocell eine beträchtlich verringerte Fibrillierneigung aufweisen, wenn die frisch extrudierten Filamente einem aliphatischen Alkohol ausgesetzt werden.

Es hat sich gezeigt, daß sich folgende Alkohole besonders gut eignen, die Fibrillierneigung zu verringern: Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, sek.-Butanol und tert.-Butanol. Auch ein Gemisch dieser Alkohole kann eingesetzt werden.

In "Structure formation of cellulosic fibres from aminoxide solvents" (Weigel P.; Gensrich, J.; Fink, H.P.; Challenges in Cellulosic Man-Made Fibres, Viscose Chemistry Seminar, Stockholm 1994) ist erwähnt, daß eine Verwendung von Isopropanol als Fällbad die Herstellung einer Faser mit geringer Fibrillierneigung gestattet. Isopropanol als Fällungsmittel ist nachteilig, weil die textilen Daten stark zurückgehen. Die Untersuchung der Kristallisation der Faser bei der Verwendung von Methanol im Spinnbad wurde von Dube, M.; Blackwell, R.H.: 1983 TAPPI International Dissolving and Specialty Pulps, Proceedings S. 111-119, und von Quenin, I.: "Precipitation de la cellulose a partir de solutions dans les oxydes d'amines tertiaires - application au filage", Dissertation 1985, untersucht. Demgegenüber haben die Erfinder der vorliegenden Erfindung festgestellt, daß selbst bei Verwendung eines wäßrigen Fällbades eine Faser mit der gewünschten verringerten Fibrillierneigung hergestellt werden kann, sofern im Luftspalt ein aliphatischer Alkohol in Gasform vorgesehen wird.

5

Für eine effiziente Produktion von Fasern mit verringerter Fibrillationstendenz hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, wenn die extrudierten Filamente im Luftspalt mit einem Gasstrom beblasen werden, welcher den aliphatischen Alkohol in gasförmiger Form enthält. Die Herstellung eines alkoholhaltigen Gasstroms ist dem Fachmann bekannt und kann z.B. einfach dadurch erfolgen, daß der Alkohol etwa mittels eines Ultraschallzerstäubers in den Gasstrom zerstäubt wird oder daß der Gasstrom durch den Alkohol hindurchgeführt wird.

Eine weitere vorteilhafte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die Lösung von Cellulose in einem wäßrigen tertiären Aminoxid durch ringförmig angeordnete Spinnlöcher einer Spinn Düse zu Filamenten extrudiert wird, sodaß ein ringförmig ausgebildeter Filamentvorhang durch den Luftspalt geführt wird, und daß der Gasstrom im Zentrum des vom Filamentvorhang gebildeten Ringes zugeführt und der Filamentvorhang radial von innen nach außen beblasen wird. Eine geeignete Vorrichtung, mit welcher ein ringförmiger Filamentvorhang in der beschriebenen Weise beblasen werden kann, ist aus der WO 93/19230 bekannt.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die extrudierten Filamente noch zusätzlich von einem zweiten Gasstrom zu beblasen, wobei der ringförmig ausgebildeten Filamentvorhang radial von außen nach innen beblasen wird. Auch ein solches Beblasungsverfahren ist prinzipiell aus der WO 93/19230 bekannt.

Es hat sich gezeigt, daß sich große Luftspaltbreiten positiv auf das Fibrillationsverhalten auswirken, daß dies jedoch bei den bei Stapelfaserdüsen verwendeten kleinen Loch/Loch-Abständen relativ schnell zum Auftreten von

Spinnfehlern führt. Bevorzugt ist eine Luftspaltbreite von kleiner als 60 mm und größer als 20 mm.

Die Spinnlöcher haben vorzugsweise einen Durchmesser zwischen 80 und 100 μm .

Pro Spinnloch werden am besten zwischen 0,025 und 0,05 g Celluloselösung pro Minute extrudiert.

Die Temperatur im Luftspalt wird so gewählt, daß einerseits der Taupunkt nicht unterschritten wird, d.h., daß kein Alkohol im Luftspalt kondensiert, und daß andererseits nicht infolge zu hoher Temperatur Spinnschwierigkeiten auftreten. Es können Werte zwischen 10 und 60°C eingestellt werden, wobei Temperaturen zwischen 20 und 40°C bevorzugt sind.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können alle bekannten cellulosischen Spinnmassen verarbeitet werden. So können diese Spinnmassen zwischen 5 und 25 % Cellulose enthalten. Bevorzugt sind jedoch Cellulosegehalte zwischen 10 und 18 %. Als Rohstoff zur Zellstofferzeugung kann Hart- oder Weichholz eingesetzt werden, wobei die Polymerisationsgrade des/der Zellstoffe im Bereich der technisch gängigen Handelsprodukte liegen können. Es können auch Mischungen von mehreren Zellstoffen eingesetzt werden (Chanzy et al., TAPPI 5th International Dissolving Pulp Conference 1980, S. 105-108). Es hat sich jedoch gezeigt, daß bei höherem Molekulargewicht des Zellstoffes das Spinnverhalten besser ist. Die Spinn temperatur kann je nach Polymerisationsgrad des Zellstoffes bzw. Lösungskonzentration zwischen 75 und 140°C liegen und kann für jeden Zellstoff bzw. für jede Konzentration auf einfache Weise optimiert werden. Der Verzug im Luftspalt hängt bei festgelegtem Titer der Fasern vom Düsenlochdurchmesser und von der Cellulosekonzentration der Lösung ab. Im Bereich der bevorzugten Cellulosekonzentration konnte jedoch kein Einfluß dieser auf

das Fibrillationsverhalten festgestellt werden, solange man sich im Gebiet der optimalen Spinn temperatur befindet.

Nachfolgend werden die Prüfverfahren und bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung näher beschrieben.

Fibrillationsbeurteilung

Die Reibung der Fasern aneinander bei Waschvorgängen bzw. bei Ausrüstvorgängen im nassen Zustand wurde durch folgenden Test simuliert: 8 Fasern wurden mit 4 ml Wasser in ein 20 ml Probenfläschchen gegeben und während 9 Stunden in einem Laborschüttelgerät der Type RO-10 der Fa. Gerhardt, Bonn (BRD) auf Stufe 12 geschüttelt. Das Fibrillerverhalten der Fasern wurde danach unter dem Mikroskop mittels Auszählen der Anzahl der Fibrillen pro 0,276 mm Faserlänge beurteilt.

Textile Daten

Festigkeit und Dehnung konditioniert wurden nach der BISFA-Vorschrift "Internationally agreed methods for testing viscose, modal, cupro, lyocell, acetat and triacetate staple fibres and tows", Ausgabe 1993, geprüft.

Beispiel 1-8

Es wurde eine 12%ige Spinnlösung aus Sulfit- und Sulfat-Zellstoff (12% Wasser, 76% NNMO) mit einer Temperatur von 115°C versponnen. Als Spinnapparat wurde ein in der Kunststoffverarbeitung gebräuchliches Schmelzindexgerät der Firma Davenport verwendet. Dieses Gerät besteht aus einem beheizten temperaturregelbaren Zylinder, in den die Spinnmasse eingefüllt wird. Mittels eines Kolbens, der mit einem Gewicht belastet wird, wird die Spinnmasse durch die an der Unterseite des Zylinders angebrachte Spinndüse

extrudiert. Dieses Verfahren wird als Trocken/Naß-Spinnverfahren bezeichnet, da das extrudierte Filament nach Durchlaufen eines Luftspaltes in ein Spinnbad eintaucht.

Es wurden insgesamt 9 Extrusionsversuche durchgeführt, wobei der verwendete Alkohol, seine Konzentration, der Spinnmassedurchsatz und die Breite des Luftspaltes variiert wurden. Als Vergleich diente ein Verspinnen über einen Luftspalt ohne Alkohol (80% rel. Feuchtigkeit; 28°C). In der Spalte "Fibrillen" ist die durchschnittliche Anzahl der Fibrillen auf einer Faserlänge von 276 μm angegeben. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Beispiel Nr.	Alkohol	Alkohol- konz.	Durch satz	Spalt	Fibrillen
1a(V)	-----	----	0,025	60	8
1b(V)	-----	----	0,050	60	16
2	Methanol	72	0,025	60	0,4
3	Methanol	263	0,050	60	8,5
4	Ethanol	240	0,025	60	1,3
5	Ethanol	255	0,05	60	3,5
6	Ethanol	250	0,025	30	2,3
7	i-Propanol	344	0,025	60	4,5
8	n-Butanol	247	0,025	60	0,4

In der Tabelle sind der verwendete Alkohol, die Alkoholkonzentration im Luftspalt (g/m^3), der

Spinnmassedurchsatz (g Spinnmasse/Loch/min), die Länge des Luftspaltes (mm) und die Anzahl der Fibrillen pro Faserlänge von 0,276 μm , die im oben beschriebenen Fibrillationstest erhalten wurden, angegeben.

Beispiele 9-14

Für die Beispiele 9 bis 14 wurde eine Spinndüse mit kreisförmig angeordneten Spinnlöchern verwendet, sodaß ein kreisförmig ausgebildeter Filamentvorhang durch den Luftspalt geführt wurde. In das Zentrum des von den Spinnlöchern gebildeten Kreises wurde für Beispiel 9 Luft (Vergleich) und für die Beispiele 10-14 methanolhaltiges Gas eingespeist und radial nach außen geblasen. Ein Spinnvorrichtung, mit welcher die Beispiele 9 bis 14 durchgeführt werden können, ist aus der WO 93/19230 (Fig. 2) bekannt, wobei der ringförmig ausgebildete Filamentvorhang jedoch nur radial von innen nach außen beblasen wurde. Im übrigen wurde analog den Bedingungen der Beispiele 1-8 gearbeitet.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Beispiel Nr.	Alkohol	Alkohol- konz.	Durch satz	Spalt	Fibrillen
9(V)	-----	----	0,025	60	> 50
10	Methanol	60	0,025	35	15,5
11	Methanol	60	0,025	45	9,0
12	Methanol	60	0,025	60	5,5
13	Methanol	110	0,025	45	1,5
14	Methanol	140	0,025	45	1,0

In der Tabelle 3 sind für die in der Tabelle 2 angegebenen Fasern charakteristische Faserdaten zusammengestellt.

Tabelle 3

Bsp. Faserfestigkeit		Faserdehnung		Faserfestigk. Faserdehnung	
Nr.	kond. cN/tex	kond. %	naß cN/tex	naß %	
9(V)	28,4	14,1	24,4	26,3	
10	29,9	17,7	27,2	25,7	
11	28,7	17,8	26,8	28,1	
12	27,2	17,3	25,1	24,8	
13	26,2	19,2	22,1	24,7	
14	29,1	16,9	23,4	23,4	

Die Titer (dtex) der in der Tabelle 3 angeführten Fasern 9, 10, 11, 12, 13 und 14 waren 1,71, 1,56, 1,6, 1,62, 2,1 bzw. 1,86.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung cellulosischer Fasern, indem eine Lösung von Cellulose in einem wäßrigen tertiären Aminoxid durch Spinnlöcher einer Spinndüse zu Filamenten extrudiert und die extrudierten Filamente durch einen Luftspalt in ein im wesentlichen wäßriges Fällbad geführt werden, dadurch gekennzeichnet, daß die extrudierten Filamente bei der Führung durch den Luftspalt mit einem aliphatischen Alkohol in Kontakt gebracht werden, der ausschließlich in gasförmiger Form vorliegt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkohol Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, sek.-Butanol oder tert.-Butanol oder ein Gemisch dieser Alkohole eingesetzt wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die extrudierten Filamente mit dem aliphatischen Alkohol in Kontakt gebracht werden, indem sie im Luftspalt mit einem Gasstrom beblasen werden, welcher den aliphatischen Alkohol in gasförmiger Form enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung von Cellulose in einem wäßrigen tertiären Aminoxid durch ringförmig angeordnete Spinnlöcher einer Spinndüse zu Filamenten extrudiert wird, sodaß ein ringförmig ausgebildeter Filamentvorhang durch den Luftspalt geführt wird, und daß der Gasstrom im Zentrum des vom Filamentvorhang gebildeten Ringes zugeführt und den Filamentvorhang radial von innen nach außen beblasen wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die extrudierten Filamente noch zusätzlich von einem zweiten Gasstrom beblasen wird, wobei der ringförmig ausgebildeten Filamentvorhang radial von außen nach innen beblasen wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Luftspalt eine Länge zwischen 20 und 60 mm aufweist.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Spinnlöcher einen Durchmesser zwischen 80 und 100 μm aufweisen.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß pro Spinnloch zwischen 0,025 und 0,05 g Celluloselösung pro Minute extrudiert werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/AT 95/00131

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 D01F2/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 D01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US-A-4 261 943 (MCCORSLEY III CLARENCE C) 14 April 1981 cited in the application see the whole document ---	1-8
A	US-A-4 416 698 (MCCORSLEY III CLARENCE C) 22 November 1983 ---	
A	WO-A-93 19230 (CHEMIEFASER LENZING AG) 30 September 1993 cited in the application -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *B* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 October 1995

Date of mailing of the international search report

24.10.1995

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Tarrida Torrell, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/AT 95/00131

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4261943	14-04-81	NONE	
US-A-4416698	22-11-83	US-A- 4246221	20-01-81
		US-A- 4144080	13-03-79
		AT-B- 387792	10-03-89
		AU-B- 4593779	04-09-80
		BE-A- 875323	04-10-79
		CA-A- 1141913	01-03-83
		DE-A- 2913589	11-09-80
		FR-A, B 2450293	26-09-80
		GB-A, B 2043525	08-10-80
		JP-C- 1308043	13-03-86
		JP-A- 55118928	12-09-80
		JP-B- 60028848	06-07-85
		NL-A- 7902782	04-09-80
		SE-B- 444191	24-03-86
		SE-A- 7902733	03-09-80
		AR-A- 225004	15-02-82
		AT-B- 364900	25-11-81
		AU-B- 3814778	24-01-80
		BE-A- 868737	03-11-78
		CA-A- 1116808	26-01-82
		DE-A- 2830685	15-02-79
		FR-A, B 2398774	23-02-79
		GB-A, B 2001320	31-01-79
		JP-C- 1048126	28-05-81
		JP-A- 54024963	24-02-79
		JP-B- 55041693	25-10-80
		LU-A- 79932	07-12-78
		NL-A- 7807421	30-01-79
		SE-B- 445926	28-07-86
		SE-A- 7808039	27-01-79
		AT-B- 365663	10-02-82
		AU-B- 4066878	17-04-80
		BE-A- 871428	20-04-79
		CA-A- 1135918	23-11-82
		DE-A- 2844163	03-05-79
		FR-A- 2407280	25-05-79
		GB-A, B 2007147	16-05-79
		JP-C- 1159007	25-07-83

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No
PCT/AT 95/00131

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4416698		JP-A- 54073919	13-06-79
		JP-B- 57049656	23-10-82
		NL-A- 7810788	02-05-79
		SE-B- 451856	02-11-87
		SE-A- 7811241	01-05-79

WO-A-9319230	30-09-93	AT-A- 53792	15-02-95
		AU-B- 3621193	21-10-93
		BG-A- 98171	15-08-94
		CA-A- 2102809	18-09-93
		CN-A- 1078510	17-11-93
		CZ-A- 9302364	13-04-94
		EP-A- 0584318	02-03-94
		EP-A- 0671492	13-09-95
		HU-A- 65897	28-07-94
		JP-T- 6507936	08-09-94
		PL-A- 301001	05-04-94
		ZA-A- 9301866	11-11-93

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern als Aktenzeichen
PCT/AT 95/00131

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 D01F2/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 D01F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US-A-4 261 943 (MCCORSLEY III CLARENCE C) 14. April 1981 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-8
A	US-A-4 416 698 (MCCORSLEY III CLARENCE C) 22. November 1983 ---	
A	WO-A-93 19230 (CHEMIEFASER LENZING AG) 30. September 1993 in der Anmeldung erwähnt -----	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

A Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Oktober 1995

Abenddatum des internationalen Recherchenberichts

24 -10- 1995

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beamteter

Tarrida Torrell, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter sales Aktenzeichen

PCT/AT 95/00131

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-4261943	14-04-81	KEINE	
US-A-4416698	22-11-83	US-A- 4246221	20-01-81
		US-A- 4144080	13-03-79
		AT-B- 387792	10-03-89
		AU-B- 4593779	04-09-80
		BE-A- 875323	04-10-79
		CA-A- 1141913	01-03-83
		DE-A- 2913589	11-09-80
		FR-A, B 2450293	26-09-80
		GB-A, B 2043525	08-10-80
		JP-C- 1308043	13-03-86
		JP-A- 55118928	12-09-80
		JP-B- 60028848	06-07-85
		NL-A- 7902782	04-09-80
		SE-B- 444191	24-03-86
		SE-A- 7902733	03-09-80
		AR-A- 225004	15-02-82
		AT-B- 364900	25-11-81
		AU-B- 3814778	24-01-80
		BE-A- 868737	03-11-78
		CA-A- 1116808	26-01-82
		DE-A- 2830685	15-02-79
		FR-A, B 2398774	23-02-79
		GB-A, B 2001320	31-01-79
		JP-C- 1048126	28-05-81
		JP-A- 54024963	24-02-79
		JP-B- 55041693	25-10-80
		LU-A- 79932	07-12-78
		NL-A- 7807421	30-01-79
		SE-B- 445926	28-07-86
		SE-A- 7808039	27-01-79
		AT-B- 365663	10-02-82
		AU-B- 4066878	17-04-80
		BE-A- 871428	20-04-79
		CA-A- 1135918	23-11-82
		DE-A- 2844163	03-05-79
		FR-A- 2407280	25-05-79
		GB-A, B 2007147	16-05-79
		JP-C- 1159007	25-07-83

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT 95/00131

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-4416698		JP-A- 54073919	13-06-79
		JP-B- 57049656	23-10-82
		NL-A- 7810788	02-05-79
		SE-B- 451856	02-11-87
		SE-A- 7811241	01-05-79

WO-A-9319230	30-09-93	AT-A- 53792	15-02-95
		AU-B- 3621193	21-10-93
		BG-A- 98171	15-08-94
		CA-A- 2102809	18-09-93
		CN-A- 1078510	17-11-93
		CZ-A- 9302364	13-04-94
		EP-A- 0584318	02-03-94
		EP-A- 0671492	13-09-95
		HU-A- 65897	28-07-94
		JP-T- 6507936	08-09-94
		PL-A- 301001	05-04-94
		ZA-A- 9301866	11-11-93

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.